





**Process of treating silica with a siloxane and product thereof**

**Publication number:** FR1236505  
**Publication date:** 1960-07-22  
**Inventor:**  
**Applicant:** THOMSON HOUSTON COMP FRANCAISE  
**Classification:**  
- international: ***C08K9/06; C09C1/30; C08K9/00; C09C1/28;***  
- European: C08K9/06; C09C1/30D12  
**Application number:** FR19570735927 19570409  
**Priority number(s):** US19560577450 19560411

**Also published as:**

 US2938009 (A1)  
 GB806563 (A)  
 BE556585 (A)  
 DE1086431 (B1)

**Report a data error here**

Abstract not available for FR1236505

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 735.927

Classification internationale



1.236.505

C 08 g

Perfectionnement aux organopolysiloxanes renfermant des charges renforçantes.

COMPAGNIE FRANÇAISE THOMSON-HOUSTON résidant en France (Seine).

Demandé le 9 avril 1957, à 13<sup>h</sup> 37<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 13 juin 1960.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 11 avril 1956,  
au nom de M. Glennard Ralph LUCAS.)

L'invention est relative à des compositions d'organopolysiloxanes (pour abréger o.p.s.), ayant peu de « nerf » et pouvant être travaillées mécaniquement de façon rapide, les composants essentiels étant un o.p.s. durcissable et une charge renforçante d'un oxyde finement divisé et prétraité de façon à ne pas donner de « nerf » au mélange. Le prétraitement consiste à enduire chaque particule de la charge par un alcoylpolysiloxane cyclique, ayant pour formule générale  $(R_2 SiO)_n$ . R désigne un radical hydrocarboné univalent, à un ou deux atomes de carbone, et n un nombre entier de trois à neuf inclusivement. On peut aussi prétraiter par des mélanges de polysiloxanes cycliques.

Quand on traite un o.p.s. durcissable par une charge renforçante, notamment certaines charges siliceuses comme un aérogel de silice, une silice de fumées, une silice précipitée, etc., on observe qu'au bout de peu de temps, parfois après un seul jour, la composition durcit et devient nerveuse. On le constate par la raideur indésirable résultante, qui rend difficile la plastification du produit par le travail mécanique usuel. Il arrive même que cette raideur s'établisse pendant l'addition de la charge. Dans tous les cas, le stockage quelque peu prolongé, par exemple entre deux jours et plusieurs mois, provoque un accroissement de raideur et de « nerf » tel que les durées de trituration pour obtenir un film plastique et continu autour du cylindre rapide d'un malaxeur à deux cylindres différentiels sont exagérément longues. Ce traitement est cependant nécessaire à l'incorporation d'autres charges, d'additions diverses, comme les accélérateurs, les stabilisants, etc. La même opération s'effectue aussi pour « rafraîchir » la composition chargée, afin qu'elle se prête mieux au moulage, au calandrage ou à l'extrusion. La difficulté d'obtenir un film plastique en peu de temps provient du fait que la composition chargée ne se soude pas à elle-même assez vite pendant le malaxage, et qu'il est souvent impossible de la rendre assez plastique, ce

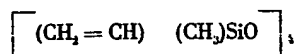
qui en motive le rejet. Les expressions « se souder », ou « soudage » employées ici signifient qu'il y a ramollissement aisé des lambeaux et des feuillets d'un caoutchouc de silicone pour le transformer, par malaxage, en une seule feuille continue et homogène. Les mots « durée de soudage » désignent donc la durée nécessaire pour obtenir une feuille homogène de ce genre.

Suivant l'invention, on traite les charges renforçantes du type décrit par certains alcoylpolysiloxanes cycliques, d'où résulte une réduction de la durée nécessaire à l'homogénéisation des mélanges qui en sont chargés. L'emploi des charges ainsi traitées donne les mêmes résultats favorables quand on opère sur des mélanges d'o.p.s. durcissables et de charges renforçantes génératrices de « nerf », après qu'on a stocké ces mélanges à froid ou à température plus élevée pendant des durées d'un à deux mois ou davantage. Parmi les polysiloxanes cycliques utilisables répondant à la formule donnée plus haut, on citera les diméthylpolysiloxanes formulés  $(OSi. 2 CH_3)_n$ , n ayant l'une quelconque des valeurs ci-dessus mentionnées.

L'invention permet donc d'obtenir des compositions dénuées de « nerf » malgré la présence d'une charge renforçante, de diminuer la durée de trituration nécessaire à obtenir une feuille plastique continue avec incorporation d'autres substances, d'améliorer la stabilité des compositions obtenues pendant le stockage, de permettre le « rafraîchissement » de ces compositions par malaxage suffisamment court, enfin de faciliter l'incorporation des charges siliceuses dans des o.p.s. à très haut poids moléculaire formant des gommages assez durs et rebelles au fluage.

Comme polysiloxanes cycliques utilisables suivant l'invention, on citera les exemples suivants: hexaméthylcyclotrisiloxane, octaméthylcyclotétrasiloxane, décaméthylcyclopentasiloxane, dodécaméthylcyclohexasiloxane, octadécaméthylcyclononasiloxane, hexaéthylcyclotrisiloxane, octaéthylcyclotétrasiloxane,

triméthyltriéthylcyclotrisiloxane, tétraméthyltétréthylcyclotétrasiloxane, ainsi que leurs mélanges. On peut employer aussi certains alkényl alcoyl polysiloxanes comme par exemple le suivant :



Dans ce qui suit, pour abréger, on désignera les o.p.s. durcissables, qui peuvent des masses visqueuses ou des solides gommeux, par l'abréviation o.p.s.d. Les méthylpolysiloxanes durcissables seront désignés par m.p.s.d.

On peut évidemment utiliser d'autres o.p.s.d. renfermant des substituants organiques tous identiques ou variés, et notamment, des radicaux hydrocarbonés (méthyle, éthyle, propyle, vinyle, allyle, phényle, tolyle, xyle, benzyle, phényléthyle, naphthyle, etc.); des radicaux organiques halogénés (chlorophényle, tétrachlorophényle, etc.); à la fois des méthyles et des phényles, etc. Tous sont liés aux atomes de silicium par des liaisons C-Si. Les o.p.s.d. employés n'ont rien de critique, et s'obtiennent en général par condensation d'un o.p.s. liquide ayant en moyenne 1,98 à 2,05 groupes organiques par atome de silicium. Les agents de condensation utilisés sont bien connus. Chaque o.p.s.d. comprend en général un diorganosiloxane polymérisé ayant par exemple jusqu'à 2 mols p. 100 d'un monoorganosiloxane copolymérisé, ainsi que de faibles proportions molaires d'unités triorganosiloxy intercondensées, par exemple des unités triméthylsiloxy. Les o.p.s. liquides préférés comme substances de départ, ou bien les mélanges de tels o.p.s., renferment environ 1,999 à 2,01 groupes organiques par atome de silicium. Ces groupes peuvent être par exemple uniquement des méthyles ou bien à la fois des méthyles et des phényles, éventuellement aussi des groupes vinyles peu nombreux. On préfère que plus de 50 %, ou mieux, plus de 75 % des atomes de silicium soient liés à deux radicaux alcoyles inférieurs. Il est avantageux qu'au moins 50 % des groupes hydrocarbonés liés aux atomes de silicium soient des radicaux alcoyles inférieurs, par exemple des méthyles.

Les liaisons des radicaux organiques aux atomes de silicium dans les o.p.s.d. sont du type Si-C, toutes les unités de structure étant formulées  $\text{R}_2\text{SiO}$ , et R étant de préférence un radical méthyle ou phényle. On préfère qu'il y ait au moins 50 à 75 % de méthyles parmi les groupes R. Ainsi, les unités de structure peuvent être toutes du type  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ , ou bien le siloxane peut être un copolymère de diméthylsiloxane avec une proportion moindre d'unités  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$  et  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ , avec par exemple un à 20 mols p. 100 ou davantage, de ces dernières. Il peut y avoir également des radicaux vinyliques liés au silicium, ou bien des atomes

d'halogènes, comme le chlore dans les noyaux phényliques.

Les charges renforçantes génératrices de « nerf », sont en général les silices finement divisées, qui peuvent renfermer des groupes hydroxyles libres ou bien de l'humidité adsorbée, suivant le procédé qui a servi à les préparer. Dans certaines conditions de fabrication, ces charges génératrices de « nerf » contiennent à l'origine des groupes hydroxyles qui peuvent être liés directement à des atomes de silicium, mais ont été modifiées pour bloquer les groupes hydroxyles, par exemple par des groupes alcoxy liés au silicium comme substituants des groupes hydroxyles. De telles silices raidissent beaucoup les compositions d'o.p.s.d. Elles sont en outre renforçantes, à l'encontre d'autres charges qui ne sont ni renforçantes, ni génératrices de « nerf », comme le dioxyde de titane, le lithopone, le carbonate de calcium, etc. Les charges génératrices de « nerf » sont faiblement acides ou alcalines d'après leurs méthodes de fabrication. L'alumine gamma en particules inférieures à 0,1 micron est aussi une charge renforçante génératrice de « nerf ».

On peut associer les o.p.s.d. avec des proportions très variées de charges renforçantes génératrices de « nerf », par exemple environ 10 et 200 % en poids de charges par rapport à l'o.p.s.d. On choisit la proportion de charge d'après l'application de l'o.p.s. durci, la charge choisie, la densité de la charge, le type de l'o.p.s.d., etc. L'apparition du « nerf » et la durée excessive de malaxage sont spécialement désagréables lorsque la proportion de la charge atteint 20 à 80 % du poids de l'o.p.s.d. Un autre avantage du traitement de la charge par les alcoylpolysiloxanes cycliques liquides, est la possibilité d'incorporer davantage de charge dans l'o.p.s.d., sans conséquences nuisibles pour le produit durci. On peut aussi utiliser des mélanges de charges renforçantes, éventuellement avec des charges non renforçantes, ces dernières étant en proportions moindres que les premières. Les charges non renforçantes peuvent être traitées comme les autres, si on le désire; elles peuvent comprendre par exemple le dioxyde de titane, le lithopone, les oxydes de zinc ou de fer, le silicate de zirconium, la terre d'infusoirs, le sable finement divisé, le carbonate de chaux, etc. On peut même traiter ces charges par des o.p.s. liquides pour faciliter leur dispersion dans l'o.p.s.d.

Pour accélérer le durcissement des o.p.s.d., on incorpore en général des vulcanisants comme le peroxyde de benzoyle, le perbenzoate de t-butyle, le peroxyde de bis (2,4-dichlorobenzoyle), etc. Les proportions de ces ingrédients varient généralement entre 0,1 et 4 à 8 % ou davantage du poids de l'o.p.s.d. On peut aussi effectuer le durcissement par irradiation sous des électrons de grande énergie.

La mise en œuvre de l'invention exige certaines

précautions pour obtenir les meilleurs résultats. D'abord l'alcoylpolysiloxane cyclique utilisé doit être assez volatil à des températures raisonnables, par exemple entre 150 et 350 °C, soit sous la pression atmosphérique, soit sous pression réduite, car la vaporisation du polysiloxane cyclique s'effectue par diffusion en quittant les particules de silices pour traverser l'o.p.s. Il y a avantage à vaporiser par chauffage tout l'alcoylpolysiloxane non adsorbé par la charge. D'après l'expérience, une des meilleures méthodes consiste à mélanger intimement la charge et le polysiloxane de traitement (pur ou mélangé) à l'état liquide, et à raison d'environ 5 à 50 % de ce polysiloxane liquide du poids de la charge à traiter. Une fois la charge bien dispersée dans ce liquide, on chauffe le mélange à la température convenable, dans l'intervalle indiqué ci-dessus, ce qui permet la répartition homogène du liquide dans toute la masse de la charge. Ce chauffage, surtout sous pression réduite, peut servir en outre à chasser le polysiloxane excédent.

Ce traitement a un autre avantage. Les charges renforçantes ont fixé de petites quantités d'humidité qui nuisent aux propriétés des mélanges des o.p.s.d. avec ces charges, en particulier, relativement à la stabilité en stockage. Le traitement par les alcoylpolysiloxanes liquides volatils agit comme un séchage azéotropique pour déplacer toute trace d'humidité, en remplaçant celle-ci par un film très mince du polysiloxane fortement adsorbé par les particules. Il en résulte une amélioration des propriétés électriques des produits durcis.

En général, il est avantageux de chauffer à une température supérieure au point d'ébullition de l'alcoylpolysiloxane ou du mélange utilisé d'alcoylpolysiloxanes, si on opère à la pression atmosphérique. Ainsi, quand on emploie l'octaméthylcyclotétrasiloxane, il suffit de chauffer pendant une à quatre heures entre environ 150 et 300 °C le mélange de la charge et de ce liquide, en opérant sous pression réduite à volonté. Le point d'ébullition de l'octaméthylcyclotétrasiloxane avoisinant 177 °C, on voit qu'il se vaporise très vite en laissant la charge traitée. Bien entendu, la température et la durée de traitement varient avec la proportion et le type de polysiloxane utilisé, la nature de la charge, la relation entre durée et température quand on opère sous pression réduite, par exemple aussi basse que 0,5 mm, etc.

D'autres moyens permettent le traitement de la silice conformément à l'invention. Ainsi on peut introduire de façon continue dans une atmosphère chauffée la charge siliceuse et le polysiloxane cyclique volatil au moyen d'un entraînement par l'air, conformément à un article de la revue *Chemical Processing* (N° de juillet 1955) intitulé : « Efficient Particle-Size Reduction ».

La charge traitée est devenue hydrophobe et

subsiste telle, même après chauffage prolongé à haute température. Si l'on a traité par l'octaméthylcyclotétrasiloxane, on peut chauffer longtemps la charge à 250 °C, donc bien au-dessus du point d'ébullition de ce siloxane, sans modifier apparemment le caractère hydrophobe de la charge.

Un aspect important du traitement est qu'il ne modifie pas la densité apparente de la charge après traitement. Ce résultat est en contradiction avec ce qu'on obtenait couramment par traitement de la charge avec certaines compositions organosiliciques antérieurement connues. Ainsi le traitement par le triméthylchlorosilane, souvent conseillé pour le traitement des charges, a l'inconvénient de dégager du gaz chlorhydrique tout en réduisant la densité apparente du produit, parfois à moins de moitié de sa densité apparente originelle. Une autre conséquence du traitement conforme à l'invention est de modifier à peine le poids de la charge. Autrement dit, la quantité de polysiloxane cyclique retenue par la charge est extrêmement faible. Mais sa présence est certaine, puisqu'elle a rendu la charge hydrophobe. Peut être l'humidité de la charge a-t-elle été remplacée par un film mince d'alcoylpolysiloxane cyclique.

On peut alors incorporer la charge traitée à l'o.p.s.d., puis stocker longtemps le mélange. Lorsqu'on désire l'utiliser, on le triture aisément, en peu de temps, pour qu'il forme une feuille continue entre les cylindres, permettant d'incorporer les accélérateurs, colorants, pigments, stabilisants de dimensions, etc. Si l'on a chargé l'o.p.s.d. avec une charge non traitée et que celle-ci soit génératrice de « nerf », on constate qu'après le stockage il faut beaucoup de temps avant que la composition commence à former une feuille, et des durées encore supérieures avant que la composition adhère aux cylindres.

Le caoutchouc de silicone renfermant la charge traitée peut se mouler à des températures de l'ordre de 100 à 200 °C pendant des durées de 5 à 30 minutes ou davantage, et sous des pressions de 0,7 à 70 kg/cm<sup>2</sup> ou supérieures. De préférence, on cuit le produit moulé, par exemple de une à trente-six heures ou davantage, vers 150 à 250 °C pour que l'o.p.s. durci acquière les meilleures propriétés.

Si on le désire, on peut dissoudre ou disperser les compositions dans des solvants comme le toluène, le xylène, le butanol, etc., pour obtenir des compositions de revêtement et d'imprégnation. On peut utiliser de façon connue ces compositions avec des matériaux en feuilles comme les tissus de verre ou d'amiante, le mica en feuilles, des fibres et des poudres comme le mica, les fibres de verre ou d'amiante, etc. Après traitement, ces produits sont chauffés pour vaporiser le solvant ou le dispersif, puis on poursuit le traitement à haute température pour rendre l'o.p.s. solide et élastique.

Dans les exemples démonstratifs mais non limitatifs qui suivent, on a employé comme m.p.s.d. le produit d'hydrolyse du diméthylchlorosilane, dont on a isolé l'octaméthylcyclotétrasiloxane pratiquement pur. On a condensé celui-ci avec de la potasse en petites quantités, par exemple 0,01 % en poids, de façon à obtenir une masse extrêmement visqueuse, quasi gommeuse, soluble dans le benzène, et renfermant à peu près deux groupes méthyles par atome de silicium.

La durée de « soudage » a été déterminée comme suit. L'appareil est un malaxeur différentiel de laboratoire, à deux cylindres de 76 × 203 mm, avec rapport de vitesses 1,4, le cylindre rapide tournant à environ 60 tours par minute. On règle le jeu entre cylindres pour permettre le passage d'un fragment de soudure molle épais de 0,3 mm, et maintient la température entre 21 et 32 °C environ. Pour effectuer un essai, on met 30 g de la composition dans l'alimenteur de l'appareil, en menus fragments pouvant passer. Il est souvent nécessaire d'effectuer une passe préalable avec un jeu un peu plus grand pour diminuer l'épaisseur de l'échantillon. Quand toute la composition est passée, une fois par l'alimenteur, on déclenche le chronomètre pour mesurer la durée. On remet la composition dans l'alimen-

teur; pour permettre le déplacement de la composition, il faut parfois écarter légèrement les cylindres pendant peu de temps avant de revenir au réglage initial à 0,3 mm. On mesure le temps jusqu'à ce que la composition devienne plastique et recouvre toute la largeur du cylindre rapide, en couche continue. A ce moment, on arrête le chronomètre et note comme durée de « soudage » celle lue au chronomètre.

*Exemple 1.* — Traitement de diverses charges siliceuses génératrices de « nerf » par l'octaméthylcyclotétrasiloxane. On mélange chaque charge pesée avec diverses quantités de siloxane jusqu'à homogénéisation. On chauffe alors chaque mélange à 250 °C pendant diverses durées, en déterminant chaque fois la perte de poids. Le tableau I indique les charges utilisées, leur poids, ceux du siloxane, la durée de chauffage à 250 °C, et la perte de poids après ce chauffage. La silice de fumées a été obtenue par combustion de la vapeur de tétrachlorosilane (désignation commerciale Aérosil). Une autre charge semblable est vendue sous le nom de Cab-O-Sil. L'aérogel de silice est aussi une charge renforçante. La silice précipitée, renforçante aussi, a des particules mesurant en moyenne 0,025 micron.

TABLEAU I

N° d'essai	Charge	Poids de la charge	Poids de méthylpolysiloxane liquide	Durée du chauffage à 250 °C	Perte de poids
		g	g	h	g
1.....	Silice de fumées	53,4	—	72	—
2.....	<i>Idem.</i>	47,7	9,5	72	6,5
3.....	Aérogel de silice	230	46	20	42
4.....	Silice précipitée	220	44	18	44
5.....	Aérogel de silice	174	34	40	30
6.....	<i>Idem.</i>	189	38	40	37
7.....	<i>Idem.</i>	288	58	24	51,0
8.....	<i>Idem.</i>	288	58	48	51,5
9.....	<i>Idem.</i>	192	38	24	35
10.....	<i>Idem.</i>	192	38	48	35
11.....	Silice précipitée	212	84	24	84

Après traitement, toutes les charges ci-dessus étaient devenues hydrophobes, car elles flottaient sur l'eau même après contact prolongé. Au contraire, les charges non traitées, même chauffées longtemps à 250 °C, tombaient rapidement dans l'eau en se mouillant avant de se déposer au fond du récipient.

Comme preuve que le siloxane n'intervient pas seulement comme desséchant, on a traité la même charge par le xylène qui entraîne l'eau par azé-

tropie; la silice reste hydrophile et se mouille instantanément en s'immergeant dans l'eau.

*Exemple 2.* — On a préparé des mélanges de 100 parties du m.p.s.d. ci-dessus décrits. 43,3 parties d'aérogel de silice traité suivant le numéro 3 du tableau I et une partie de peroxyde de benzoyle. Comme témoin on a effectué la même préparation à base d'aérogel de silice non traité. On fait vieillir les compositions à la température ambiante, respectivement pendant 1 ou 14 jours, puis on a déter-

miné les durées de soudage comme ci-dessus. La composition chargée de silice traitée et vieillie un jour, formait rapidement une feuille lisse en environ 30 secondes. Cette durée atteignait environ 50 secondes après deux semaines. Par contre, l'échantillon avec charge non traitée a exigé, pour se souder, 240 secondes après vieillissement d'un jour et 390 secondes après deux semaines. Les pièces moulées avec chacune des deux charges avaient la même résistance à la traction et le même allongement après durcissement final.

*Exemple 3.* — On a mélangé 100 parties de m.p.s.d., une partie de peroxyde de benzoyle et différentes quantités de la charge n° 3, exemple 1. Une éprouvette A renfermait 60 parties de charge traitée, et une autre B 80 parties de cette charge. Après six jours de vieillissement, on a rafraîchi aisément les compositions A et B, la durée de soudage avoisinant 30 secondes.

*Exemple 4.* — On mélange 100 parties de m.p.s.d., 45 parties d'aérogel de silice traitée (charge n° 5), et 1,5 parties de peroxyde de benzoyle. Un témoin renferme la même charge non traitée. Après vieillissement de six jours à la température ambiante, la durée de soudage était d'environ 120 secondes pour l'échantillon avec charge traitée, tandis que le témoin n'a pu être rafraîchi et s'échappait des cylindres après 10 minutes; sa durée de sou-

dage pouvait atteindre 24 minutes. On a moulé chaque composition 15 minutes à 135-140 °C, en feuilles, sous environ 35 kg/cm<sup>2</sup>, puis on a mesuré les résistances à la traction et les allongements des pièces moulées après cuisson d'une heure à 150 °C, ou de 24 heures à 250 °C. Les éprouvettes avec charge traitée, vieilles à 150 °C, se rompaient sous 106,4 kg/cm<sup>2</sup>, en s'allongeant de 460 %. L'éprouvette avec charge non traitée s'est rompue sous 84,7 kg/cm<sup>2</sup> et s'allongeait de 360 %. Les valeurs correspondantes après 24 heures de chauffage à 250 °C sont de 66,8 kg/cm<sup>2</sup> et 285 % pour la charge traitée et 61,6 kg/cm<sup>2</sup> et 400 % pour la charge non traitée.

*Exemple 5.* — La composition de base comprend 100 parties du m.p.s.d. décrit, 50 parties de silice traitée, et 0,8 partie de peroxyde de benzoyle. La charge traitée est celle du n° 7 pour l'éprouvette C, celle du n° 9 pour l'éprouvette D et celle du n° 11 pour l'éprouvette E. Les durées de « soudage » ont été évaluées après 6 jours de repos; les pièces moulées ont été préparées comme celles de l'exemple 4. Ces pièces ont été maintenues ensuite soit une heure à 150 °C, soit 41 heures à 250 °C. Les trois compositions se soudaient entre environ 10 à 15 secondes après le vieillissement de 6 jours. Les résultats des mesures sur pièces moulées figurent au tableau II.

TABLEAU II

	Éprouvette C		Éprouvette D		Éprouvette E	
	1 h/150 °C	41 h/250 °C	1 h/150 °C	24 h/250 °C	1 h/150 °C	24 h/250 °C
R. à la traction, kg/cm <sup>2</sup> .....	111,6	56,7	104,6	59,8	89,2	43,0
Allongement, % .....	52,1	24,8	49,3	29,0	44,1	17,8
R. à la déchirure, kg/cm. ....	38,5	17	37	16,4	26,5	13,4

*Exemple 6.* — La charge génératrice de « nerf » diffère des précédentes, du même type aérogel, par enlèvement préalable des impuretés, le sulfate de sodium en particulier, qui existe d'habitude dans ces matières. Ce traitement améliore les caractéristiques électriques de l'aérogel, notamment quand on l'incorpore à un caoutchouc de silicone (désignation commerciale de l'aérogel purifié : Santocel FR). On a mélangé 250 parties de cette silice purifiée avec 75 parties d'octaméthylcyclotétrasiloxane, de façon à bien les disperser l'un dans l'autre par agitation prolongée plusieurs heures. On a alors chauffé la charge en vase ouvert, environ 5 heures à 250 °C, pour chasser les produits volatils. On a ensuite mélangé 100 parties d'un m.p.s.d. analogue aux précédents, mais renfermant environ 0,2 mol % de radicaux vinyliques liés au silicium, avec 48 parties de l'aérogel de silice purifiée ci-dessus, et une par-

tie de peroxyde de benzoyle. Un témoin a utilisé le même aérogel non traité, les proportions restant les mêmes. On a déterminé les durées de soudage des compositions après trois et après sept jours de vieillissement. On a alors moulé chaque composition comme pour les exemples précédents, et provoqué le vieillissement de 24 heures à 250 °C. La durée de soudage pour la composition avec aérogel purifié atteignait 10 secondes après trois jours de vieillissement, et 15 secondes après 7 jours. Par contre, en utilisant la charge non traitée, il a fallu 85 secondes après 3 jours et 113 secondes après 7 jours de vieillissement pour obtenir le soudage. Les pièces moulées avaient les mêmes propriétés : résistances à la traction 57,5 et 55,2 kg/cm<sup>2</sup>; allongements 190 et 180 %; résistances à la déchirure 19 et 20,4 kg/cm<sup>2</sup> respectivement pour la composition conforme à l'invention et pour le témoin.

Les exemples ci-dessus prouvent que les charges traitées suivant l'invention atténuent la tendance à prendre du « nerf », et permettent un « rafraîchissement » rapide des compositions après des stockages prolongés, en bénéficiant dans certains cas de résistances à la traction et d'allongements plus favorables. On voit aussi que les quantités d'accélérateur à employer sont moindres en employant une charge traitée au lieu d'une charge non traitée.

Les charges traitées suivant l'invention par les alcoylpolysiloxanes cycliques sont plus avantageuses que les mêmes charges traitées par le triméthylchlorosilane ou par des alcoylpolysiloxanes linéaires. Ainsi le traitement des silices par le triméthylchlorosilane réduit nettement la surface des particules; par contre, l'emploi des alcoylpolysiloxanes cycliques n'apporte pas de changement. La diminution de surface rend plus difficile l'incorporation des charges traitées, tandis que les charges traitées par les siloxanes cycliques ci-dessus s'incorporent aisément. D'autre part, la réduction de surface occasionnée par le triméthylchlorosilane rend les compositions poisseuses et les produits finalement préparés sont moins durs.

Les élastomères de silicone renfermant les charges traitées suivant la présente invention ne sont aucunement poisseux, et les duretés des pièces finies sont normales et voisines de celles mesurées sur des compositions semblables avec charges non traitées. D'autre part, les compositions conformes à l'invention et dont la dureté est la même que celle de compositions avec charges non traitées, ont des allongements de 10 à 30 % supérieurs à ceux de ces dernières compositions.

L'emploi des alcoylpolysiloxanes linéaires pour traiter les charges siliceuses donne des résultats moins satisfaisants que suivant l'invention, car la plupart des polysiloxanes linéaires ont des points d'ébullition très élevés, de faibles tensions de vapeur, ce qui rend difficile leur élimination des mélanges avec la charge. L'élimination des siloxanes linéaires exige des températures si élevées qu'il peut en résulter une altération de la charge, et que la dépense de chauffage est toujours supérieure. Si l'on utilise des o.p.s. linéaires inférieurs comme l'héxaméthylidisiloxane ou le décaméthyltétrasiloxane dont les points d'ébullition sont inférieurs et les tensions de vapeur plus élevées, on constate chez les caoutchoucs de silicone renfermant de la silice traitée par ces produits, des retraits par compression plus faibles que ceux obtenus avec des charges de silice traitée par les polysiloxanes cycliques.

On peut évidemment traiter de même, suivant l'invention, toutes les charges génératrices de « nerf », ou qui exigent des durées de soudage excessives sans s'éloigner de l'invention. On peut utiliser au lieu des m.p.s.d. et des polysiloxanes cy-

cliques mentionnés dans les exemples, d'autres o.p.s.d. comme les éthylpolysiloxanes durcissables, ou d'autres alcoylpolysiloxanes cycliques pour le traitement. Les proportions des composants peuvent varier, choisissant dans chaque cas particulier l'o.p.s., la charge, l'alcoylpolysiloxane cyclique, etc. Bien entendu, on peut associer aux charges génératrices de « nerf » d'autres charges sans effet de ce genre comme le dioxyde de titane, l'oxyde ferrique, le carbonate de calcium, etc.

Les compositions décrites sont avantageuses dans les procédés d'extrusion, de moulage et de calandrage. On peut aussi dissoudre ou disperser ces compositions dans des liquides convenables destinés à revêtir et imprégner des rubans de verre, des fibres de verre, des tissus d'amiant, etc. On peut notamment enduire des tissus de verre avec les o.p.s.d. décrits ci-dessus, mélangés avec la charge traitée et le vulcanisant, puis enrouler le tissu de verre enduit autour de mandrins pour constituer des tuyauteries chauffantes que l'on durcit par la chaleur et la pression en obtenant des pièces continues résistant remarquablement à la chaleur. On rappellera l'intérêt commercial des compositions décrites, pouvant être stockées longtemps avant d'être livrées aux consommateurs. Les compositions préparées comme ci-dessus sont faciles à extruder sur des conducteurs électriques; après chauffage à haute température elles constituent des isolants lisses, cohérents, et résistant remarquablement à la chaleur. Grâce à l'enlèvement de l'humidité des charges et à son remplacement par un film très mince d'alcoylpolysiloxanes, on améliore les propriétés électriques des produits durcis.

#### RÉSUMÉ

Compositions demeurant plastiques sans accroissement de « nerf », en cours de travail ou de stockage, avant pour constituants un organopolysiloxane durcissable à 1,98-2,05 radicaux organiques par atome de silicium et une charge génératrice de « nerf » prétraitée par un alcoylpolysiloxane cyclique inférieur du type  $(R_nSiO)_n$ , où  $n$  est au moins égal à 3, et chaque  $R$  désigne un radical méthyle ou éthyle.

En particulier, la charge est une variété active quelconque, finement divisée de silice; elle peut être accompagnée d'autres charges qui sont ou non génératrices de « nerf », mais, dans l'affirmative, prétraitées de même.

Procédé de fabrication desdites compositions, suivant lequel on chauffe la charge avec le polysiloxane liquide jusqu'à vaporisation de l'excès de celui-ci, puis on incorpore la charge à l'organopolysiloxane durcissable d'après les méthodes connues.

COMPAGNIE FRANÇAISE THOMSON-HOUSTON,  
173, boulevard Haussman, Paris